Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/000359

International filing date: 15 January 2005 (15.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 10 2004 002 742.0

Filing date: 20 January 2004 (20.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



BUNDESREPUBLIK, DEUTSCHLAND

23.03. 2005



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

10 2004 002 742.0

Anmeldetag:

20. Januar 2004

Anmelder/Inhaber:

Hartmut Lederer, 12107 Berlin/DE; Werner Lohberg, 33102 Paderborn/DE.

Bezeichnung:

Regenerator von Verbrennungsabgasen

mit Katalysator

IPC:

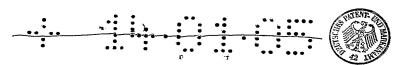
F 02 M, F 01 N, B 01 D





Im Auftrag

Wehner

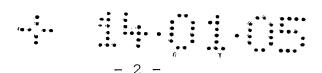


Meine Akte: L 92/1 rö

Regenerator von Verbrennungsabgasen mit Katalysator

Die Erfindung betrifft einen Regenerator von Verbrennungsgasen mit einem Abgaskatalysator.

Es ist bekannt, Verbrennungsabgase einer mit Luft und Kohlenwasserstoff-Brennstoff betriebenen Verbrennungsanlage, insbesondere einer Verbrennungskraftmaschine, durch eine Katalysatorvorrichtung hindurchzuleiten, in der unverbrannter Kohlenwasserstoff-Brennstoff und Verbrennungszwischenprodukte, wie No_{x} , schrittweise in schadstoffarme Abgasendprodukte, wie CO_2 , $\mathrm{H}_2\mathrm{O}-$ Dampf und N_2 , durch eine katalytische Nachverbrennung überführt werden. Durch die Nachverbrennung tritt im Katalysator gewöhnlich im laufenden Betrieb eine Temperatur von ca. 1000°C auf, und es herrscht in seinem Gehäuse gewöhnlich ein Druck von mehreren bar durch den Rückstau im anschließenden Schalldämpfer. Die üblichen Katalysatoren bestehen aus einer engen großflächigen Lamellenträgerstruktur, die mit einem Platinmetall oder metallgemisch als wirksames Katalysatormaterial dünn beschichtet ist. Für eine stöchiometrisch ausgewogene Zusammensetzung der Luft- und Brennstoffzufuhr sorgt eine Regelvorrichtung, der als Istsignal ein Meßwert einer Abgassonde zugeführt ist, die den Gehalt an $\text{No}_{\mathbf{x}}$ mißt. Die thermische und chemische in dem Verbrennungsgas enthaltene Energie wird im Katalysator nutzlos als Wärme freigesetzt.



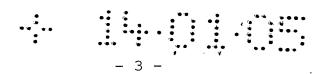
Es ist weiterhin bekannt, einen Teil der heißen Verbrennungsgase abzuzweigen und der Verbrennungsluft beizumischen, wodurch ein Teil der in den Verbrennungsgasen enthaltenen Energie in dem folgenden Verbrennungsvorgang nutzbringend verwertet wird, jedoch führt die durch die noch heißen Verbrennungsgase höhere Ladetemperatur zu einer geringeren Aufladung eines Verbrennungsmotors und damit einer Erniedrigung der Maixmalleistung und in vielen Fällen zu einer erhöhten Nox-Bildung, die eine unerwünschte Energieverschiebung aus dem Verbrennungsraum in den Katalysator mit sich bringt.

Es ist Aufgabe der Erfindung, die in dem heißen Verbrennungsgas enthaltene Energie nutzbar zu machen.

Die Lösung besteht darin, dass der heiß betriebene Katalysator an eine hochtemperaturfeste Diffusionsmembran grenzt, die andererseits an einen Regeneratsammler grenzt, der unter einem niedrigeren Druck als einem jeweils herrschenden Katalysatorinnendruck gehalten ist, und das so anfallende Regeneratorgas einer dem Regenerator vorgeschalteten Verbrennungsvorrichtung als ein ergänzender Brennstoff zugeführt und/oder anderweitig chemisch-energetisch genutzt wird.

Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

Als kostengünstige Diffusionsmembran hat sich mikroporöses offenporiges Aluminiumoxyd, das auch mit Zirkonoxyd verstärkt sein könnte, bewährt, wobei eine Porenweite von 0,5 bis 2 μ m sich als günstig erwies, brennbares Regeneratgas, insbesondere Wasserstoff, aus dem Katalysatorraum abzuleiten.



Auch temperaturfeste mikroporöse Membranen aus Erdalkalisilikaten und/oder -Aluminaten, wie Calcium-Aluminium-Siliziumoxyde haben sich gut bewährt.

Es hat sich gezeigt, dass das Regeneratgas bei niedriger Temperatur aus der Membran austritt und in der Membran ein Temperaturgefälle von 1000°C und mehr auftritt.

Vorzugsweise ist ein handelsüblicher Kraftfahrzeug-Katalysator zum Versuchsbetrieb genutzt worden. Dieser wurde an einer Seite mit der Membran abgedichtet besetzt. Querpässe im Katalysatorblock erleichterten ein seitliches Austreten des Regeneratgases.

Um ein möglichst hohes Druckgefälle über die Membran bereitzustellen, wurde im Katalysatorraum austrittsseitig ein Prallblech angeordnet, das einen erhöhten Staudruck erzeugte.

Zum schnelleren Anfahren des Katalysatorprozesses nach Betriebspausen sind elektrische Glühkerzen, wie aus Dieselmotoren bekannt, und ggf. eine elektrisch gezündete Flammkerze hilfreich, die in den Katalysatormantel eingesetzt sind und in den Katalysatorraum hineinragen. Sobald der Katalysator seine untere Betriebstemperatur von ca. 900°C erreicht hat, wird die Hilfsheizung abgeschaltet. Die katalytische Verbrennung der NO_x-Anteile sowie der Kohlenstoffanteile der Kohlenwasserstoffe, die sich im Verbrennungsgas befinden, hält dann die Betriebstemperatur aufrecht, die bis auf 1300°C ansteigen kann.

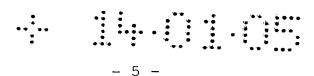
Das Regeneratgas wird vorteilhaft als Brennstoff genutzt und dazu in den Ansaugkanal der Verbrennungsvorrichtung eingespeist, in dem ein Unterdruck herrscht. Auf diese Weise wird das Druckgefälle



über die Membran noch erhöht, was die Diffusion des Regeneratgases noch fördert.

Ein Teil des Energiegehaltes des Verbrennungsgases wird somit aus dem Katalysator in Form von chemischer Energie des Regeneratgases zurückgewonnen und einer Nutzung zugeführt. Da das Regeneratgas im wesentlichen aus kaltem Wasserstoff besteht, verringert es die Aufladung nicht, wenn die Verbrennungsvorrichtung ein Verbrennungsmotor ist; zudem fördert es den Verbrennungsvorgang durch seine leichte Entzündbarkeit und hohe Brennbarkeit.

Die Verbrennungskraftmaschine kann ohne Änderung mit einem vorgeschalteten Ladekompressor und einem Schalldämpfer anschließend an den Katalysator betrieben werden. Auch läßt sich eine bekannte Wassernebel- oder Wasserdampfinjektion am Ansaugrohr einsetzen, die der Verbrennungsmoderation dient. Der dadurch erhöhte Wasserdampfanteil im Verbrennungsgas wird vorteilhaft im Katalysator gespalten, so dass weiteres Regeneratgas entsteht. Alternativ wird Wassernebel oder Wasserdampf in einem solchen Maß in den Katalysatorraum injiziert, dass die Arbeitstemperatur von 1000°C nicht unterschritten wird. Eine Hülle aus Wärmedämmmaterial reduziert den Reaktorwärmeverlust.



Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Fig. 1 bis 3 dargestellt.

Fig. 1 zeigt ein Blockschaltbild des Regenerators,

Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt mit einer Membran,

Fig. 3 zeigt einen modifizierten Katalysator.

Das Blockschaltbild Fig. 1 zeigt schematisch eine Anordnung eines Regenerators 1 an einem Katalysator KAT eines Verbrennungsmotors COMB o. dgl., dessen heißes Verbrennungsabgas VG in den Katalysatorraum eingespeist wird. Nach der katalytischen Aufbereitung verläßt das schadstoffarme Abgas AG den Katalysatorraum durch einen Schalldämpfer SD, wobei es an einer ausgangsseitigen Prallplatte P1 aufgestaut wird, so dass im Betrieb im Katalysatorraum ein Innendruck pk herrscht.

Der Katalysatormantel ist in einem Mantelabschnitt entfernt und durch eine Membran MEM aus mikroporösem Keramikmaterial ersetzt. Auf der vom Katalysator abgewandten Seite ist eine Kammer als Regeneratsammler ausgebildet, von der das Regeneratgas RG abgezogen wird.

Vorzugsweise wird das Regeneratgas RG in das Ansaugrohr AS der Verbrennungskraftmaschine COMB eingespeist, in das ggf. durch eine Ladevorrichtung LD die Verbrennungsluft L eingeführt wird. Der Kohlenwasserstoff-Brennstoff BS, z.B. Benzin, Dieselkraftstoff oder Propangas, wird in bekannter Weise durch einen Injektor I in die Brennräume eingebracht, wobei eine Regelvorrichtung RV abhängig von einem Lambda-Meßsondensignal S und der jeweils geforderten Motorleistung die jeweils zugeführte Menge des optimalen Kraftstoff-Luftsauerstoffgemisches bestimmt, so dass eine schadstoffarme Verbrennung inklusive der katalytischen Nachverbrennung erfolgt.

Außen ist der Katalysator mit Wärmedämmmaterial WD umkleidet, um den Wärmeverlust gering zu halten. Im Katalysator-Lamellenblock sind Querbohrungen Q eingebracht, die zur Membranseite führen.

- 6

In den Katalysatorraum sind zum Vorheizen Glühkerzen GK und/oder eine zusätzlich mit Brennstoff BS gespeiste Flammkerze FK eingeführt. Die Kerzen GK, FK, sind zum Anheizen mit einer elektrischen Spannung U beschaltet, und der Brennstoff BS ist während der Anlaufphase über ein Ventil BV gesteuert zugeführt. Der Katalysatorraum ist im Beispiel auch zuströmseitig mit einer Prallplatte P2 versehen, die den Druck und die Reaktionswärme, insbesondere beim Anheizen, zurückhält.

Das Regeneratgas RG steht durch die Verbindung zum Ansaugrohr AS unter einem Unterdruck, dem Regeneratdruck pr, so dass die Diffusion des Regeneratgases über ein Druckgefälle vom Überdruck pk zum Unterdruck pr durch die Membran MEM erfolgt. Das kalte Regeneratgas RG und die dadurch abgekühlte Membran MEM sorgen auch für eine Kühlung der Membranumfassung und des ganzen Regeneratsammlers RS. Vorzugsweise sind die Glüh- und Flammkerzen GK, FK wärmeleitend mit dem Membranrahmen E verbunden oder in die Membran MEM selbst eingesetzt, so dass sie durch die hohe Betriebstemperatur im inneren des Katalysators KAT nicht beschädigt werden.

In einer vorteilhaften Weiterentwicklung wird der Verbrennungsvorrichtung COMB eingangsseitig dosiert Wassernebel oder -dampf D injiziert, der zur Moderation der Verbrennungstemperatur und damit zur Reduktion vom NO_x -Anteil gemäß DE 28 43 335 dient und zusätzlich dem Katalysator KAT als Basis zur Regeneraterzeugung dient. Alternativ oder ergänzend wird

in einer weiteren Ausführung dosiert Wasserdampf D* dem Katalysator KAT direkt oder unmittelbar den Verbrennungsgasen VG vor dem Katalysator KAT zugeführt.

Fig. 2 zeigt einen Ausschnitt des Regenerators. Auf dem Katalysatormantel KAT ist ein Rahmen R aufgeschweißt, an dem ein Gehäuse G mit dem Regeneratsammler RS gehalten ist. Das Gehäuse G hat eine dickwandige Seite DW, in die eine Glühkerze GK eingeschraubt ist. Zudem erstreckt sich von ihr zu den übrigen Gehäusewänden in einer abdichtenden Einfassung E die Membran MEM aus mikroporöser Keramik. Es besteht also eine wärmeabführende Verbindung von der Glühkerze GK durch die Gehäusewand DW und die Einfassung E zur diffusionsgekühlten Membran MEM. Aus dem Sammelraum RS führt die Regeneratleitung RL zum Regeneratverbraucher oder -speicher. Die Membran MEM ist vorzugsweise durch ein Lochblech B abgestützt und mit einer Randabschrägung MR abgedichtet eingefaßt.

Fig. 3 zeigt einen Katalysator KAT mit der Membran MEM und Flammkerze FK sowie Glühkerzen GK teilweise geöffnet, perspektivisch dargestellt. Die Querbohrungen Q, die den Katalysatorkörper durchsetzen, sind zu sehen.

Ebenso sind die Prallbleche P1, P2 dargestellt, die mit bis auf einen schmalen Spalt beabstandet und mit engen Durchbrüchen versehen den Katalysatorkörper ein- und ausgangsseitig abschließen.

Die Entstehung des Regeneratgases, das i.a. H_2 ist, beginnt bereits bei 200°C, jedoch ist eine Katalysatortemperatur von ca. 1000°C bis 1200°C förderlich.



Die in Abgas-Katalysatoren üblichen Platinmetalle, Paladium o. dgl., lassen sich u.U. auch durch unedle Metalle ersetzen, wenn diese mit geeigneter Oberflächenstruktur auf dem Träger aufgebracht werden. Die Prägestruktur kann aus den bekannten Waben aus Metall oder Keramik gebildet sein. Diese bieten eine Oberfläche von z.B. 20000 qm/l.

Bei einem handelsüblichen KFZ-Katalysator ist eine Membran von $100 \times 150 \times 30 \text{ mm}^3$ angepaßt.



- 9 -

Bezugzeichenliste

COMB Verbrennungsvorrichtung

KAT Abgaskatalysator

L Luft

BS Brennstoff

I Injektor

LD Ladevorrichtung

AG Abgas

MEM Diffusionsmembran

RG Regeneratgas

RS Regeneratsammler

Q Querkanäle

P1, P2 Prallbleche

VG Verbrennungsgase

AS Ansaugrohr

FK Flammkerze

BV Brennstoffventil

U el. Kerzenanschluß

GK Glühkerze

S Lambda-Sonde

RV Regelvorrichtung

1 Regenerator

pr Regeneratdruck

pk Katalysatorinnendruck

SD Schalldämpfer

WD Wärmedämmung

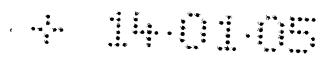
RL Regeneratleitung

R Rahmen

G Gehäuse

E Einfassung

DW Gehäusewandung



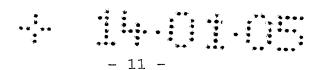
- 10 -

D, D* Dampf

B Lochblech

MR Randabschrägung

W K-Wandung

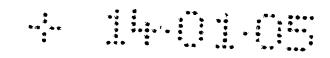


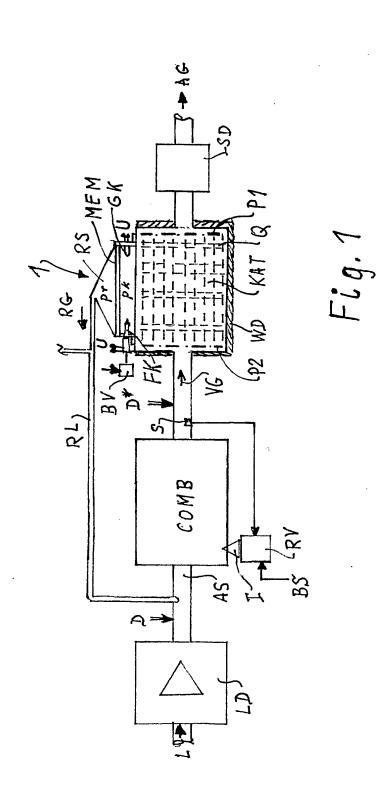
Patentansprüche

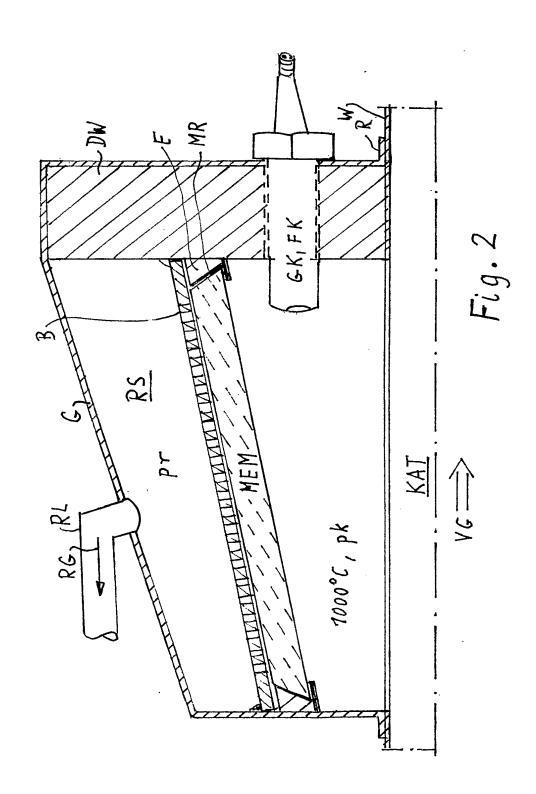
- 1. Regenerator von Verbrennungsabgasen (VG) mit einem Abgaskatalysator (KAT), dadurch gekennzeichnet, dass der heiß betriebene Katalysator (KAT) an eine hochtemperaturfeste Diffusionsmembran (MEM) grenzt, die andererseits an einen Regeneratsammler (RS) grenzt, der unter einem niedrigeren Druck (pr) als einem jeweils herrschenden Katalysatorinnendruck (pk) gehalten ist und das so anfallende Regeneratgas (RG) einer dem Regenerator (1) vorgeschalteten Verbrennungsvorrichtung (COMB) als ein ergänzender Brennstoff zugeführt und/oder anderweitig chemisch-energetisch genutzt wird.
- 2. Regenerator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionsmembran (MEM) aus einer hochtemperaturfesten mikroporösen offenporigen Keramik besteht.
- 3. Regenerator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (MEM) aus Erdalkali-Aluminaten und/oder Silikaten besteht.
- 4. Regenerator nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (MEM) aus Aluminium- und/oder Zirkonoxid besteht.
- 5. Regenerator nach einem der vorstehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (MEM) in einer passenden Einfassung (E) in einem Gehäuse (G) gehalten ist, das mit einem Rahmen (R) in eine Wandung (W) des Katalysators (KAT) angeschweißt ist.
- 6. Regenerator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (MEM) eine in Richtung des Druckgefälles (pk, pr) verjüngende Randabschrägung (R) aufweist.

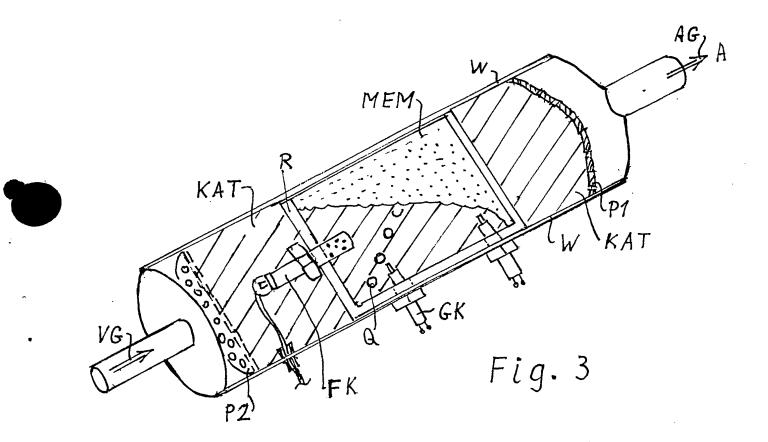
- 12 -
- 7. Regenerator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (MEM) seitens des Regeneratsammlers (RG) mit einem Lochblech (B) abgestützt ist.
- 8. Regenerator nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in die Wandung (W) oder eine verdickte Wandung (DW) oder den Rahmen (R) mindestens eine elektrische Glühkerze (GK) und/oder eine brennstoffgespeiste Flammkerze (FK) zu einer Katalysatorheizung eingesetzt ist/sind.
- 9. Regenerator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (KAT) aus- und/oder eingangsseitig jeweils mit einem Prallblech (P1, P2) bestückt ist.
- 10. Regenerator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (KAT) mindestens einen mit Katalysatormetall beschichteten Lamellenblock enthält, der mit Querkanälen (Q) durchsetzt ist, die nahe der Membran (MEM) enden.
- 11. Regenerator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (KAT) mit einer hochtemperaturfesten Wärmedämmung (WD) umschlossen ist.
- 12. Regenerator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbrennungsvorrichtung (COMB) mit Luft (L) und einem Kohlenwasserstoffbrennstoff (BS) über eine Regelvorrichtung (RV) gespeist ist, die mittels einer Lambda-Sonde (S) eingangsseitg des Katalysators (KAT) verbunden ist.

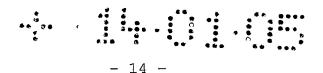
- 13. Regenerator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbrennungsvorrichtung (COMB) oder dem Katalysator (KAT) direkt Wassernebel oder -dampf (D, D*) dosiert zugeführt wird.
- 14. Regenerator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbrennungsvorrichtung (COMB) eine Verbrennungskraftmaschine ist.
- 15. Regenerator nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbrennungskraftmaschine (COMB) eine Luftladevorrichtung (LD) vorgeschaltet ist.
- 16. Regenerator nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass dem Katalysator (KAT) ein Schalldämpfer (SD) nachgeschaltet ist.
- 17. Regenerator nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Regeneratgas (RG) mit einer Regeneratleitung (RL) in eine Ansaugleitung (AS) der Verbrennungskraftmaschine (COMB) eingeleitet ist.











Zusammenfassung

Regenerator von Verbrennungsabgasen mit Katalysator

Regenerator von Verbrennungsabgasen (VG) mit einem
Abgaskatalysator (KAT), wobei der heiß betriebene Katalysator
(KAT) an eine hochtemperaturfeste Diffusionsmembran (MEM) grenzt,
die andererseits an einen Regeneratsammler (RS) grenzt, der unter
einem niedrigeren Druck (pr) als einem jeweils herrschenden
Katalysatorinnendruck (pk) gehalten ist und das so anfallende
Regeneratgas (RG) einer dem Regenerator (1) vorgeschalteten
Verbrennungsvorrichtung (COMB) als ein ergänzender Brennstoff
zugeführt und/oder anderweitig chemisch-energetisch genutzt wird.



